

## BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DE 99/2956



ESU

REC'D 30 NOV 1999

WIPO PCT

**PRIORITY DOCUMENT**  
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
 COMPLIANCE WITH  
 RULE 17.1(a) OR (b)

**Bescheinigung**

Das Institut für Angewandte Chemie Berlin-Adlershof e.V. in Berlin/Deutschland  
 hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

„Verfahren zur Herstellung aktiver und/oder selektiver Feststoff-Katalysatoren aus anorganischen oder metallorganischen Feststoffen oder Gemischen davon“

am 11. September 1998 beim Deutschen Patent- und Markenamt eingereicht.

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patent- und Markenamt vorläufig das Symbol B 01 J 37/00 der Internationalen Patentklassifikation erhalten.

München, den 3. November 1999

Deutsches Patent- und Markenamt

Der Präsident

Im Auftrag

Höß

Aktenzeichen: 198 43 242.9

10 002167

Verfahren zur Herstellung aktiver und/oder selektiver Feststoff-Katalysatoren aus anorganischen oder metallorganischen Feststoffen oder Gemischen davon

BESCHREIBUNG

20 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur schnellen und wirtschaftlichen Entwicklung von Feststoffkatalysatoren für heterogen katalysierte Reaktionsabläufe, wie sie bei Prozessen in der chemischen Produktion und in der Raffinerietechnik sowie bei der Umwelttechnik auftreten, durch ihre parallelisierte Ausprüfung nach Methoden der Kombinatorik und Evolution.

25 Die Neuentwicklung oder Verbesserung heterogener anorganischer Feststoffkatalysatoren beruht auf empirischem Expertenwissen und Grundlagenwissen. Obwohl über die Wirkungsweise einzelner anorganischer Komponenten bzw. Verbindungen bei der Katalyse 30 bestimmter Reaktionsteilschritte ein umfassendes Grundlagenwissen besteht, das für die Katalysatorentwicklung eine entscheidende Bedeutung hat, kann in der Praxis auf absehbare Zeit nicht darauf verzichtet werden, eine große Zahl von Katalysatoren, die aus verschiedenen aktiven Komponenten bzw. 35 Phasen bestehen, herzustellen und auf ihre katalytische Wirkungsweise für die betrachtete Reaktion auszuprüfen.

Für die Durchführung einer vorgegebenen Reaktion wird es in der Regel mehrere katalytisch aktive Phasen geben, die in geeigneter Weise und in einem empirisch zu ermittelnden Verhältnis der aktiven Komponenten hergestellt und dabei zusammengebracht werden. Die Kenntnis der physikalischen, physikalisch-chemischen und katalytischen Eigenschaften von Festkörpern bildet eine rationale Basis für die Auswahl katalytisch wirksamer Materialien bei der Katalysatorentwicklung und -verbesserung. Selbst wenn im Idealfall die richtigen Einzelkomponenten bzw. Einzelphasen des Katalysators ausgewählt werden können, ist es erforderlich, das geeignete Massenverhältnis und Präparationsverfahren zu ermitteln.

Eine geeignete Verfahrensweise für solche Optimierprobleme ist die Anwendung kombinatorischer und evolutionärer Methoden (Ugi, I. et al., Chimia 51 (1997) 39 - 44). Diese Algorithmen wurden bislang in der Biochemie und Wirkstoffforschung angewendet, um in möglichst kurzer Zeit neue Substanzen mit einer gewünschten spezifischen Wirkung aus einer Vielzahl von Verbindungen herauszufinden. Auch bei der Entwicklung homogener Katalysatoren wurden diese Prinzipien inzwischen angewandt (DE-A 197319904). Bei den genannten Anwendungen befinden sich die untersuchten Substanzen stets in Lösung. Der Wirkungsraum der gewünschten Eigenschaft (z. B. katalytische Aktivität und Selektivität) ist auf ein Molekül begrenzt, dessen optimale elementare Zusammensetzung und Struktur gesucht wird.

Im Gegensatz dazu gilt es in der heterogenen Katalyse die katalytisch wirksamsten anorganischen Feststoffmaterialien zu selektieren und ihre optimalen Massenanteile im endgültigen Katalysator zu ermitteln. Durch die Anwendung von Evolutionsstrategien bei der Entwicklung heterogener Katalysatoren soll gegenüber den heute in der Praxis noch immer weitgehend empirisch ausgerichteten Methoden einerseits der experimentelle Aufwand bei der Katalysatorentwicklung reduziert und andererseits die Wahrscheinlichkeit des Auffindens eines optimalen

Katalysators gesteigert werden.

Kombinatorik ist eine effektive Entwicklungsstrategie, wenn eine große Zahl von Parametern die Eigenschaften von Produkten beeinflußt. Trotz des großen Erfolgs dieser Strategie bei der Entwicklung neuer Arzneimittel, ist die Anwendung von kombinatorischen Methoden in der anorganischen Chemie und Katalyse ein neues Gebiet. Die erste Anwendung kombinatorischer Methoden bei der Entwicklung neuer Feststoffmaterialien wurde im Jahre 1995 von Schultz et al. Science, 268 (1995) 1738 und Science 270 (1995) 273) berichtet. Die Autoren haben gezeigt, daß die Feststoffbibliotheken auf Supraleitfähigkeit und Magnetoresistenz ausgeprüft werden konnten. Im gleichen Jahr wurden Bibliotheken von Komplexen für die selektive Bindung von Metallionen sowie von phosphinhaltigen peptidischen Liganden für die Rh(I)-katalysierte Hydrierung von Methyl-2-Acetamidoacrylat zu N-Acetylalaninmethylether hergestellt.

Es wurde die Synthese von Bibliotheken, die eine große Zahl (bis 26000) von Kombinationen anorganischer Materialien auf einer Siliziummatrix enthalten, beschrieben (E. Danielson et al., Nature 389 (1997) 944). Diese Technologie wurde u.a. am Beispiel der heterogen katalysierten CO Oxidation zur Ermittlung katalytisch aktiver Feststoffmaterialien ausprobiert. Die entsprechenden Lösungen von Pt, Pd und Rh Precursor-Mischungen wurden als dünne Schichten mittels automatisierter Synthese in 144 Vertiefungen (12x12) auf einem Quarzsubstrat aufgebracht. Das imprägnierte Substrat wurde bei 800°C im H<sub>2</sub>-Strom reduziert, um dünne Schichten von Metallkatalysatoren zu erhalten, und danach in der CO- Oxidation bei 350-450°C eingesetzt. Die Analyse wurde mittels eines Scanning-Massenspektrometers, das die Analyse des Produktgases an jedem Bibliothekselement mit Hilfe einer Quarzkapillare erlaubte, durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse wurden in dreidimensionalen Diagrammen dargestellt, aus denen die Kombinationen, die zu hohen CO<sub>2</sub>-Ausbeuten und damit zur höchsten Katalysatoraktivität führten, er-

mittelt werden konnten.

Weiterhin wurde eine Synthese einer Bibliothek von Polyoxymetallaten mit Kegginstruktur beschrieben (C.L. Hill et al., J. Mol. Catal. A 114 (1996) 114); 39 homogengelöste Katalysatoren wurden bei der Mischung von wässrigen Lösungen von  $\text{Na}_2\text{Mo}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaVO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{MPO}_4$  ( $\text{M} = \text{W, Mo}$ ) hergestellt. Die entstandenen Lösungen wurden ohne weitere Behandlungen bei der aeroben Oxidation von Tetrahydrothiophen zu Sulfoxid bei 95° eingesetzt. Der Eduktumsatz und die Produktbildung wurden mittels einer GLC-Analyse ermittelt und als dreidimensionales "reaction histogramm" präsentiert (x-Achse - Mo/W-Gehalt; y-Achse - V-Gehalt; z- Achse - Produktausbeute). Da bei den meisten Katalysatoren vergleichbare Ergebnisse erreicht wurden, konnten keine aussagekräftigen Schlußfolgerungen getroffen werden.

Eine kombinatorische Strategie haben Mallouk et al. (Fuel Cell Seminar: Orlando, Florida (1996) 686, bei der Entwicklung und Optimierung von Legierungen aus drei Metallen, die als Anodenmaterialen bei der elektrochemischen Oxidation von Methanol verwendet werden, verfolgt. Für die Herstellung von Bibliotheken (9 Arrays mit 135 Zusammensetzungen) wurden fünf Edelmetalle (Pt, Ru, Os, Rh und Pd) verwendet. Die entsprechenden Lösungen wurden auf eine Matrix aufgebracht, danach getrocknet und reduziert. Die Charakterisierung der einzelnen Zusammensetzungen erfolgte durch XRD, SEM und EDAX. Die Bibliotheken wurden in einer elektrochemischen Zelle ausgeprüft. Da die Reaktion unter Protonenbildung erfolgt, ändert sich der pH-Wert. Durch Einsatz eines pH-Fluoreszens-Indikators konnten die aktiven Zusammensetzungen durch eine visuelle Analyse unter UV-Bestrahlung erkannt werden. Die Ergebnisse haben gezeigt, daß Pt/Rh/Os und Pt/Ru/Os vielversprechend sind. Diese Arbeit ist ein Beispiel für eine effektive parallelisierte Ausprüfung.

Kombinatorische Bibliotheken von auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$  geträgerten Metallkatalysatoren (u.a. Bi, Cr, Co, Cu, Ni, Pd) mit 16 Elementen einer Matrix wurden von Willson et al. bei der Wasserstoffoxidationsreaktion eingesetzt. Der Reaktor war mit einer speziellen Kamera für die in-situ IR-Thermographie ausgerüstet; die katalytische Aktivität wurde daher über die Zündungstemperatur ermittelt. Ein Nachteil der in diesen Arbeit angewendeten Analytik ist, daß Informationen über Produktelektivität fehlen.

Bei den bislang beschriebenen Methoden der Kombinatorik und ihrer Anwendung zur Ermittlung von Wirkstoffen und optimierter Katalysatoren werden sehr viele Synthesen für diese Zielmaterialien durchgeführt, die einem Zufälligkeitsprinzip unterliegen und damit zeit- und mittelaufwendig sind. Anzustreben ist, die kombinatorischen Methoden durch Prinzipien der Evolution zu ergänzen bzw. zu ersetzen.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung heterogener Feststoffkatalysatoren unter Anwendung kombinatorischer und evolutionärer Methoden für eine vorgegebene Reaktion zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wir dabei folgendermaßen vorgegangen:

- 25 (i) Herstellung von Substanzbibliotheken aus katalytischen Einzelmaterialien und deren Mischungen,
- (ii) Ausprüfung von Materialien, das sind Einzelmaterialien und deren Mischungen aus diesen Substanzbibliotheken, auf ihre katalytische Wirkungsweise,
- 30 (iii) Ermittlung der chemischen Struktur der katalytisch aktiven Materialien,
- (iv) aufbauend auf den nach (ii) und (iii) gewonnenen Ergebnisse erfolgt eine iterative Wiederholung der Schritte (i) bis (iii) bzw. auch (iv) mit dem Ziel der Katalysatoroptimierung.

35 Diese Vorgehensweise läßt sich bei der Entwicklung heterogener

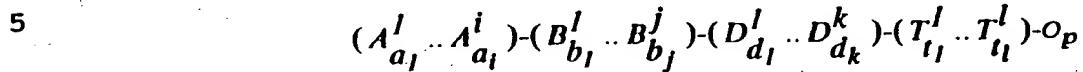
Katalysatoren wie folgt verwirklichen bzw. praktisch umsetzen:  
Im ersten Schritt (i) werden primäre Komponenten (Einzelmaterialien bzw. katalytisch aktive Phasen), die für die einzelnen Reaktionsschritte der betrachteten heterogen katalysierten Reaktion bereits beschrieben oder bekannt oder empirisch oder intuitiv ermittelt wurden, ausgewählt und in die Substanzbibliothek übernommen; wobei durch zufällige Wahl willkürliche Mischungen aus diesen Einzelmaterien erzeugt werden. Im zweiten Schritt (ii) werden diese so endgültig festgelegten und hergestellten Materialien (1. Generation von Katalysatoren) katalytisch ausgeprüft; diese beiden Vorgänge, d. h. Herstellung und Ausprüfung, werden jeweils möglichst weitgehend parallelisiert durchgeführt. Die im Sinne der Katalysatormaterialoptimierung erfolgreichen Materialien des Schritts (ii) werden insbesondere im Hinblick auf ihre reproduzierbare Herstellung in Schritt (iii) umfassend physikalisch und physikalisch-chemisch charakterisiert und stellen die Grundlage für eine folgende 2. Generation von Katalysatoren dar. Diese zweite Generation wird nach Methoden der biologischen Evolution aus den erfolgreichen Materialien der ersten Generation erzeugt und dann den Schritten (ii) und (iii) unterworfen. Bei der zweiten und den nachfolgenden Iterationen werden jeweils die erfolgreichsten Katalysatoren aller Generationen zu Grunde gelegt, deren Gesamtzahl zur Gesamtzahl der Katalysatoren einer Generation jedoch im allgemeinen klein ist; sie wird in der Regel 10 bis 20 % der Katalysatoren einer Generation betragen.

Die geschilderten Iterationen werden solange fortgeführt, bis keine Verbesserung des katalytischen Verhaltens der Materialien hinsichtlich Aktivität und/oder Selektivität für die betrachtete Reaktion mehr festzustellen sind.

Erfindungsgemäß ist das Verfahren zur Auswahl von Komponenten für die Herstellung aktiver und/oder selektiver Feststoff-Katalysatoren aus anorganischen oder metallorganischen Fest-

stoffen oder Gemischen davon dadurch gekennzeichnet, daß

(a) für eine katalytische Reaktion eine Anzahl  $n$ , von Feststoff-Katalysatoren, die aus den Elementen des Periodensystems der Elemente in Form von Verbindungen der Art:



hergestellt werden, worin  $A^I \dots A^i$  i verschiedene Hauptkomponenten sind, die aus der Gruppe der Elemente Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, C, Si, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, F, Cl, Ce und Nd ausgewählt werden und die Anzahl i zwischen 1 und 10 liegt,

$B^I \dots B^j$  j verschiedene Nebenkomponenten sind, die aus der Gruppe der Elemente

15 Li, Na, Ka, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, C, Si, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, F, Cl, Ce und Nd ausgewählt werden, und die Anzahl j zwischen 1 und 10 liegt,

20  $D^I \dots D^k$  k verschiedene Dotierungselemente sind, die aus der Gruppe der Elemente

Li, Na, Ka, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Si, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, F, Cl, Ce und Nd ausgewählt werden, und die Anzahl k zwischen 1 und 10 liegt,

25  $T^I \dots T^l$  l verschiedene Trägerkomponenten sind, die aus Oxiden, Carbonaten, Carbiden, Nitriden, Boriden der Elemente Mg, Ca, Sr, Ba, La, Zr, Ce, Al, Si oder einer Mischphase von zwei oder mehreren davon bestehen, und die Anzahl l zwischen 1 und 10 liegt,

30 und O Sauerstoff ist,

$a_1 \dots a_i$  sind gleiche oder verschiedene Stoffmengenanteile von 0 bis 100 Mol-% mit der Maßgabe, daß die Stoffmengenanteile

35  $a_1 \dots a_i$  nicht gleichzeitig alle 0 sein können,

$b_1 \dots b_j$  Stoffmengenanteile von 0 bis 50 Mol.-% sind,

$d_1 \dots d_k$  Stoffmengenanteile von 0 bis 10 Mol.-% sind,  
 $t_1 \dots t_l$  Stoffmengenanteile von 0 bis 99,99 Mol.-% sind,  
 $p$  ein Stoffmengenanteil von 0 bis 75 Mol.-% ist, wobei die  
 Summe aller Stoffmengenanteile  $a_i + b_j + d_k + t_l$  nicht größer

5 als 100% sein darf, und  
 die Anzahl  $n_1$  mengenmäßig und/oder chemisch unterschiedlich  
 zusammengesetzter Katalysatoren im Bereich von 5 bis 100.000  
 bevorzugt jedoch im Bereich von 5 bis 100 liegt;

10 (b) die Aktivität und/oder Selektivität der nach (a) herge-  
 stelltten  $n_1$  Feststoff-Katalysatoren der 1. Generation für eine  
 katalytische Reaktion in einem Reaktor oder in mehreren par-  
 allel geschalteten Reaktoren experimentell ermittelt werden;

15 (c) von der Anzahl der  $n_1$  Katalysatoren der 1. Generation eine  
 Anzahl von 5 - 30 % mit den höchsten Aktivitäten für eine spe-  
 zifische Reaktion und/oder höchsten Selektivitäten für das  
 gewünschte Produkt oder Produktgemisch der katalytischen Reak-  
 tion als Anzahl  $n_2$  ausgewählt wird;

20 (d) die in der Anzahl  $n_2$  Katalysatoren enthaltenen Katalysa-  
 torkomponenten mit einer festgelegten Wahrscheinlichkeit  $W$ ,  
 die sich für jede der Komponenten  $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k$   
 und  $T^1 \dots T^l$  aus den entsprechenden Gleichungen

$$25 \quad W_A = \frac{I}{i \cdot n_2} \cdot 100\%, W_B = \frac{I}{j \cdot n_2} \cdot 100\%, W_D = \frac{I}{k \cdot n_2} \cdot 100\%, W_T = \frac{I}{l \cdot n_2} \cdot 100\%$$

ergibt, zwischen jeweils 2 mit einer Wahrscheinlichkeit

$$30 \quad W_{Kat} = \frac{I}{n_2} \cdot 100\%$$

aus der Menge  $n_2$  ausgewählten Katalysatoren ausgetauscht wer-  
 den und /oder daß die Stoffmengen  $a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$   
 und  $t_1 \dots t_l$  der Katalysatorkomponenten  $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots$   
 $D^k$  und  $T^1 \dots T^l$  bei einigen der mit der Wahrscheinlichkeit

$$35 \quad W_{Kat} = \frac{I}{n_2} \cdot 100\%$$

ausgewählten Katalysatoren variiert werden, indem neue Werte für die Stoffmengenanteile  $a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$  und  $t_1 \dots t_l$  innerhalb der unter 1(a) definierten Grenzen festgelegt werden;

5 auf diese Weise werden neue Katalysatoren der allgemeinen Formel

$$(A_{a_1}^I \dots A_{a_i}^i) \cdot (B_{b_1}^I \dots B_{b_j}^j) \cdot (D_{d_1}^I \dots D_{d_k}^k) \cdot (T_{t_1}^I \dots T_{t_l}^l) \cdot O_p$$

10 mit der unter 1(a) genannten Bedeutung von  $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k, T^1 \dots T^l, a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$  und  $t_1 \dots t_l$  und  $p$  in einer Anzahl  $y_2$  hergestellt, die die 2. Generation von Katalysatoren bilden;

15 (e) die Aktivitäten und/oder Selektivitäten der  $y_2$  Feststoff-Katalysatoren der 2. Generation für die gleiche spezifische Reaktion wie in (b) in einem oder mehreren Reaktoren experimentell ermittelt werden;

20 (f) eine Zahl von  $n_3$  Feststoff-Katalysatoren der 2. Generation, die die höchsten Aktivitäten für die katalytische Umsetzung und/oder die höchsten Selektivitäten für das gewünschte Produkt und Produktgemisch aus allen Feststoff-Katalysatoren der 1. und 2. Generation aufweisen, ausgewählt werden, wobei 25 die Anzahl  $n_3$  etwa 5 bis 30 % der Zahl  $n_1$  entspricht;

(g) die in der Anzahl  $n_3$  Katalysatoren enthaltenen Katalysatorkomponenten mit einer festgelegten Wahrscheinlichkeit  $W$ , 30 die sich für jede der Komponenten  $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k$  und  $T^1 \dots T^l$  aus den entsprechenden Gleichungen

$$W_A = \frac{I}{i \cdot n_3} \cdot 100\%, W_B = \frac{I}{j \cdot n_3} \cdot 100\%, W_D = \frac{I}{k \cdot n_3} \cdot 100\%, W_T = \frac{I}{l \cdot n_3} \cdot 100\%$$

ergibt, zwischen jeweils 2 mit einer Wahrscheinlichkeit

35

$$W_{Kat} = \frac{I}{n_3} \cdot 100\%$$

aus der Menge  $n_3$  ausgewählten Katalysatoren ausgetauscht werden und /oder daß die Stoffmengen  $a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$  und  $t_1 \dots t_l$  der Katalysatorkomponenten  $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k$  und  $T^1 \dots T^l$  bei einigen der mit der Wahrscheinlichkeit

5

$$W_{Kat} = \frac{l}{n_3} \cdot 100\%$$

ausgewählten Katalysatoren variiert werden, indem neue Werte für die Stoffmengenanteile  $a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$  und  $t_1 \dots t_l$  innerhalb der unter 1(a) definierten Grenzen festgelegt werden;

auf diese Weise werden neue Katalysatoren der allgemeinen Formel

15

$$(A_{a_1}^I \dots A_{a_i}^I) \cdot (B_{b_1}^J \dots B_{b_j}^J) \cdot (D_{d_1}^K \dots D_{d_k}^K) \cdot (T_{t_1}^L \dots T_{t_l}^L) \cdot O_p$$

20

mit der unter 1(a) genannten Bedeutung von  $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k, T^1 \dots T^l, a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$  und  $t_1 \dots t_l$  und  $p$  in einer Anzahl  $y_3$  hergestellt, die die 3. Generation von Katalysatoren bilden;

25

(h) die Aktivität und/oder Selektivität der nach (g) hergestellten  $y_3$  neuen Katalysatoren der 3. Generation für die gleiche spezifische Reaktion wie unter (b) in einem oder mehreren Reaktoren ermittelt wird;

30

(i) eine Zahl von  $n_{n+1}$  Feststoff-Katalysatoren der  $n$ -ten Generation, die die höchsten Aktivitäten für die katalytische Umsetzung und/oder die höchsten Selektivitäten für das gewünschte Produkt und Produktgemisch aus allen Feststoff-Katalysatoren der 1. bis  $n$ -ten Generation aufweisen, ausgewählt werden, wobei die Anzahl  $n_{n+1}$  etwa 5 bis 30 % der Zahl  $n_1$  entspricht;

35

(j) die in der Anzahl  $n_{n+1}$  Katalysatoren enthaltenen Katalysa-

torkomponenten mit einer festgelegten Wahrscheinlichkeit  $W$ , die sich für jede der Komponenten  $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k$  und  $T^1 \dots T^l$  aus den entsprechenden Gleichungen

$$W_A = \frac{I}{i \cdot n_{n+1}} \cdot 100\%, W_B = \frac{I}{j \cdot n_{n+1}} \cdot 100\%, W_D = \frac{I}{k \cdot n_{n+1}} \cdot 100\%, W_T = \frac{I}{l \cdot n_{n+1}} \cdot 100\%$$

ergibt, zwischen jeweils 2 mit einer Wahrscheinlichkeit

$$W_{Kat} = \frac{I}{n_{n+1}} \cdot 100\%$$

aus der Menge  $n_{n+1}$  ausgewählten Katalysatoren ausgetauscht werden und /oder daß die Stoffmengen  $a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$  und  $t_1 \dots t_l$  der Katalysatorkomponenten  $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k$  und  $T^1 \dots T^l$  bei einigen der mit der Wahrscheinlichkeit

$$W_{Kat} = \frac{I}{n_{n+1}} \cdot 100\%$$

15

ausgewählten Katalysatoren variiert werden, indem neue Werte für die Stoffmengenanteile  $a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$  und  $t_1 \dots t_l$  innerhalb der unter 1(a) definierten Grenzen festgelegt werden;

20 auf diese Weise werden neue Katalysatoren der allgemeinen Formel

$$(A_{a_1}^I \dots A_{a_i}^i) \cdot (B_{b_1}^I \dots B_{b_j}^j) \cdot (D_{d_1}^I \dots D_{d_k}^k) \cdot (T_{t_1}^I \dots T_{t_l}^l) \cdot O_p$$

25 mit der unter 1(a) genannten Bedeutung von  $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k, T^1 \dots T^l, a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$  und  $t_1 \dots t_l$  und  $p$  in einer Anzahl  $y_{n+1}$  hergestellt, die die  $(n+1)$ -ten Generation von Katalysatoren bilden;

30 (k) die Aktivität und/oder Selektivität der nach (g) hergestellten  $y_{n+1}$  neuen Katalysatoren der  $(n+1)$ -ten Generation für die gleiche Reaktion wie unter (b) in einem oder mehreren Reaktoren ermittelt wird;

35 (l) die Auswahl gemäß den Stufen (c) + (f) + (i), die Herstellung einer neuen Katalysatorgeneration gemäß den Stufen (d),

5 (g), (j) und die Aktivitäts-/Selektivitätsermittlung gemäß den Stufen (e) + (h) + (k) bis zum Erhalt einer Katalysator-Generation fortgeführt wird, bei der die Aktivität und/oder Selektivität gegenüber den vorangegangenen Generationen im arithmetischen Mittel nicht oder nicht mehr signifikant (>1 %) erhöht ist.

10 Vorteilhaft erfolgt die Herstellung der Katalysatorgemische durch Mischen von Salzlösungen der Elemente der Komponente A<sup>1</sup> .. A<sup>i</sup>, B<sup>1</sup> .. B<sup>j</sup>, D<sup>1</sup> .. D<sup>k</sup> und T<sup>1</sup> .. T<sup>l</sup> und anschließende thermische Behandlung in Gegenwart einer reaktiven oder inerten Gasphase (im folgenden bezeichnet als Temperung) oder durch gemeinsame Fällung von schwerlöslichen Verbindungen und anschließende Temperung oder durch Beaufschlagung der Trägerkomponenten T<sup>1</sup> .. T<sup>l</sup> mit Salzlösungen oder gasförmigen Verbindungen der Komponenten A<sup>1</sup> .. A<sup>i</sup>, B<sup>1</sup> .. B<sup>j</sup>, D<sup>1</sup> .. D<sup>k</sup> und anschließende Temperung erfolgt, wobei die eingesetzten Salze Nitrate, Sulfate, Phosphate, Carbonate, Halogenide, Oxalate, Carboxylate oder Gemische davon oder Carbonyle oder Acetylacetonate 15 sein können.

20

25 Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen sind in den Unteransprüchen aufgeführt.

30 Die Erfindung wird durch die beigefügte Zeichnung näher erläutert. Darin bedeutet

Fig. 1 : Diagramm Änderung der Ausbeute der jeweils besten 5 Katalysatoren während der ersten drei Generationen der Katalysatoroptimierung

35 In der vorliegenden Erfindung wird die Vorgehensweise an dem konkreten nachfolgenden Beispiel, nämlich der Suche nach dem optimalen Katalysator für die partielle Oxidation von Propan zu seinen Sauerstoffderivaten, die die Summe von Acrolein, Essigsäure und Acrylsäure umfaßt, erläutert.

**Beispiel 1**

5 In dem hier beschriebenen Beispiel wird die Auswahl und Mi-  
schung einzelner Katalysatorkomponenten, die hier in Haupt-,  
Neben-, Dotierungs- und Trägerkomponenten unterteilt werden,  
sowie die Austestung und weitere Verbesserung der Katalysator-  
gemische unter Verwendung evolutionärer Optimerungsstrategien  
demonstriert.

10 Es wurden zunächst 30 Katalysatoren (Phase I), danach 10 Kata-  
lysatoren (Phase II) und schließlich weitere 10 Katalysatoren  
(Phase III), bestehend aus Hauptkomponenten, Nebenkomponenten,  
Dotierungskomponenten und Trägermaterial mit dem Ziel präpa-  
riert, Propan zu seinen Sauerstoffderivaten durch Oxidation  
mit Sauerstoff herzustellen und die entstehenden Oxide CO und  
15 CO<sub>2</sub> zu minimieren (vgl. Anspruch 1a). Der Ablauf des Verfah-  
rens umfaßte die folgenden Schritte und führte zu den jeweils  
genannten Ergebnissen.

**Phase I**

20 Schritt 1. Die Auswahl der Hauptkomponenten erfolgte unter den  
Oxiden der Elemente V, Mo, Nb, Bi, P. Die Anteile der Haupt-  
komponenten wurden zwischen 0 und 50 mol-% variiert.

25 Die Auswahl der Nebenkomponenten erfolgte unter den Oxiden der  
Elemente Mn, Sb, Sn und B. Die Anteile der Nebenkomponenten  
wurden zwischen 0 und 50 mol-% variiert.

30 Die Auswahl der Dotierungskomponenten erfolgte unter den Oxi-  
den der Elemente Cs sowie entweder Fe oder Co, entweder Ag  
oder Cu und entweder Ga oder In. Die Anteile der Dotierungs-  
komponenten wurden zwischen 0 und 5 mol-% variiert.

35 Es wurde Pd als weitere Dotierungskomponente verwendet, die  
entweder nicht oder mit einer Stoffmenge von 10<sup>-4</sup> mol-% Pd  
eingebracht wurde.

Als Trägerkomponente wurde  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , verwendet, das entweder nicht oder in einer Menge von 50% ma.-% im Katalysator erhalten war.

5 Die Summe aller Massen- bzw. Molenanteile der Haupt-, Neben-, Dotierungs- und Trägerkomponenten ergibt stets 100%.

Schritt 2. Die Katalysatoren, die zur Ausprüfung eingesetzt wurden, wurden durch folgendes Herstellungsverfahren gemäß 10 Anspruch 2 erhalten:

Verbindungen (Oxide, Oxalate oder Nitrate) der in Schritt 1 genannten Elemente wurden in wenig Wasser aufgelöst bzw. aufgeschlämmt, miteinander vermischt und die Mischung eingedampft. Der erhaltene Feststoff wurde 1 h bei 200 °C und 3 h 15 bei 400 °C getrocknet, anschließend 1 h intensiv in einer Kugelmühle gemahlen und für 3 h bei 600 °C in Luft getempert.

Schritt 3. Die mittels der Zufallsgeneratoren G05DZF, G05CAF, 20 G05DYF, G05CCF der NAG-Bibliothek (NAG FORTRAN Workstation Library, NAG Group Ltd., 1986) erhaltenen Katalysatorzusammensetzungen der 1. Generation sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Schritt 4. Die Ausprüfung der Katalysatoren erfolgte parallel 25 in 6 Quarzreaktoren (Innendurchmesser 6 mm), die in eine beheiz- und kühlbare Sandwirbelschicht zur Thermostatisierung eingebracht wurden. Alternative Konfigurationen der parallelen Ausprüfung der Feststoffkatalysatoren sind in den Ansprüchen 4 bis 11 beschrieben.

30 Folgende Standardversuchsbedingungen wurden für die Ausprüfung der Katalysatoren gewählt:  $T = 500^\circ\text{C}$ ,  $m_{\text{katalysator}} = 1,0 \text{ g}$ ,  $\dot{V}_{\text{gesamt}}$  pro Reaktor =  $28 \text{ ml}_{\text{STP}} \text{ min}^{-1}$  mit  $\dot{V}_{\text{C}_3\text{H}_8} = 0,8 \text{ ml}_{\text{STP}} \text{ min}^{-1}$ ,  $\dot{V}_{\text{O}_2} = 5,6 \text{ ml}_{\text{STP}}$   $\text{min}^{-1}$ ,  $\dot{V}_{\text{H}_2\text{O}} = 12,0 \text{ ml}_{\text{STP}} \text{ min}^{-1}$ ,  $\dot{V}_{\text{Ar}} = 21,6 \text{ ml}_{\text{STP}} \text{ min}^{-1}$ .

Die Katalysatoren wurden für die Reaktion eingesetzt und hinsichtlich der unter den genannten Standardversuchsbedingungen erhaltenen Summe der Ausbeuten von Acrolein und Acrylsäure ausgeprüft (vgl. Anspruch 1 b). Die Konzentration von Propan, 5 Propen, Ethylen, der entstandenen Sauerstoffderivate sowie von CO und CO<sub>2</sub> wurde mittels Gaschromatograph und Massenspektrometer analysiert.

10 Schritt 5. Die Ergebnisse der Testung der ersten Generation von Katalysatoren sind in Form der Summe der Ausbeuten von Acrolein und Acrylsäure in Tabelle 1 zusammengestellt. Es ergeben sich signifikante Unterschiede in den Ausbeuten der 30 getesteten Katalysatoren. Die besten 5 Katalysatoren (Nr. 4, 13, 17, 19, 21) enthalten bis auf Nr. 13 alle die Trägerkomponente. Gehäuft treten unter diesen besten Katalysatoren 15 weiterhin Mo als Hauptkomponente sowie Sn als Nebenkomponenten. Bis auf Fe als Dotierungskomponente sind jedoch noch alle eingesetzten Katalysatorkomponenten in den besten 5 Katalysatoren der 1. Generation vertreten.

20

### Phase II

25 Schritt 6. Die 2. Generation von Katalysatoren wurde erhalten, indem zunächst die 5 Katalysatoren Nr. 4, 19, 21, 13 und 17 mit der höchsten Oxygenatausbeute aus den 30 zuvor ausgeprüften ausgewählt wurden (vgl. Anspruch 1c).

30 Schritt 7. Die Zusammensetzungen von 10 neuen Katalysatoren der 2. Generation werden erhalten, indem  
35 a) aus den Haupt-, Neben-, Dotierungs- und Trägerkomponenten der 5 besten Katalysatoren (Tab. 1.: Nr. 4, 19, 21, 13 und 17) 6 neue Kombinationen von Haupt-, Neben-, Dotierungs- und Trägerkomponenten gebildet werden (vgl. Anspruch 1d), in dem z. B. für die Zusammensetzung des Katalysators Nr. 1 der 2. Generation (Tab. 2) die Hauptkomponente Bi vom Katalysator Nr. 17

(Tab. 1) mit der Hauptkomponente P des Katalysators Nr. 21 (Tab. 1), den Nebenkomponenten Sn des Katalysators Nr. 4 (Tab. 1) und B des Katalysators Nr. 21 (Tab. 1), den Spurenkomponenten Fe des Katalysators Nr. 14 (Tab. 1), Co des Katalysators Nr. 19 (Tab. 1) und Cs sowie Pd des Katalysators Nr. 17 (Tab. 1) gemäß Anspruch 2 bzw. 3 miteinander gemischt werden. Nach diesen Prinzipien werden 6 neue Katalysatorzusammensetzungen festgelegt, die in Tabelle 2 zusammengefaßt sind (Nr. 1, 2, 3, 6, 7, 8).

10 b) Es werden die molaren Anteile der Haupt-, Neben- und Dotierungskomponenten der zwei besten Katalysatoren mit der höchsten Oxygenatausbeute (Tabelle 1, Nr. 4 und 19) gemäß Anspruch 1d verändert. Es resultierten die in Tabelle 2 aufgeführten 4 neuen Zusammensetzungen Nr. 4, 5, 9, 10.

15 Schritt 8. Durch die im Schritt 7. geschilderte Vorgehensweise wurden 10 neue Katalysatorzusammensetzungen festgelegt, gemäß Vorschrift (vgl. Schritt 1.) hergestellt und parallel unter Standardbedingungen wie im Schritt 4. beschrieben ausgeprüft (vgl. Anspruch 1e). Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Diese neuen Katalysatoren enthalten vermehrt Mo als Hauptkomponente und Sn als Nebenkomponente. Auch P als Hauptkomponente und Co als Dotierungskomponente, die bereits mit größerer Häufigkeit in den besten Katalysatoren der 1. Generation auftraten, sind in den neuen Katalysatoren der 2. Generation häufiger vertreten.

### Phase III

30 Schritt 9. Aus den Mengen der 1. und 2. Katalysatorgeneration wurden wiederum die 5 Katalysatoren ausgewählt, die die höchste Ausbeute an Sauerstoffderivaten lieferten (vgl. Anspruch 1f). Dies sind die Katalysatoren (Tabelle 1: Nr. 4, 19, 21 und Tabelle 2: Nr. 2, 3). Mit den 10 neuen Katalysatoren der 2. Generation werden zunächst keine höheren Ausbeuten als mit dem besten Katalysator der 1. Generation erzielt. Jedoch verdrän-

gen die Katalysatoren Nr. 2 und 3 der 2. Generation die Katalysatoren Nr. 19 bzw. 21 vom 3. und 4. Rang. Illustriert wird dies auch in Fig. 1.

5 Schritt 10. Die Zusammensetzung von 10 neu herzustellenden Katalysatoren der 3. Generation wurde erhalten, indem mit den 5 in Schritt 9 ausgewählten Katalysatoren wie im Schritt 7 verfahren wurde (s. Tabelle 3, vgl. Anspruch 1g).

10 Schritt 11. Die 10 neuen Katalysatoren der 3. Katalysatorgeneration wurden gemäß Vorschrift (vgl. Schritt 1.) hergestellt und parallel unter Standardbedingungen wie im Schritt 4. beschrieben ausgeprüft (vgl. Anspruch 1h). Unter diesen 10 neuen Katalysatoren befinden sich nun 2 (Nr. 4 und Nr. 9), mit denen die bislang höchsten Ausbeuten überschritten werden. Somit werden die Katalysatoren Nr. 4 und 19 (Tabelle 1) vom 1. und 15 2. Rang verdrängt (vgl. Abb. 1).

20 Schritt 12. Die Auswahl von Katalysatorzusammensetzungen der Folge-Generationen (der n-ten Generation) erfolgte analog zu den Schritten 6. - 8. bzw. 9. - 11., in dem jeweils die 5 besten Katalysatoren aus allen bereits untersuchten Katalysator- 25 generationen ausgewählt und für die Festlegung der Zusammensetzung der 10 neuen Katalysatoren der n.-ten Katalysatorgeneration verwendet wurden (vgl. Anspruch 1i, j, k).

#### Ergebnis:

30 Werden die Zusammensetzungen der 5 besten Katalysatoren der 3. Katalysatorgeneration verglichen, so zeigt sich, daß alle Katalysatoren Mo, Sn, Co und die Trägerkomponente enthalten. Die qualitativen Zusammensetzungen der 3 besten Katalysatoren sind nahezu identisch. Diese Katalysatoren enthalten alle Mo, 35 Nb, Sb, Sn, Co, Ga und die Trägerkomponente. Die 2 besten Katalysatoren enthalten zusätzlich noch die Dotierungskomponenten Cu und Pd. Dies verdeutlicht, daß sich die Katalysator-

zusammensetzungen mit fortschreitender Generationszahl einander annähern, d. h. störende Komponenten werden im Verlauf der Optimierung nicht mehr berücksichtigt und die Komponenten der Katalysatoren mit hohen Oxygenatausbeuten werden dagegen 5 bei der Festlegung neuer Katalysatorzusammensetzungen verstärkt berücksichtigt. Bereits bei der 3. Katalysatorgeneration wird auf Basis dieser evolutionären Strategie eine 100% höhere Oxygenatausbeute als in der 1. Generation erzielt (Fig. 1).

Tabelle 1.

I. Katalysatorgeneration  
Zusammensetzung Mol-%

Nr.	Hauptkomponenten										Nebenkomponenten										Dotierungen										Träger Pd				Ausbeute an C <sub>1</sub> -Oxygenaten			Rang unter den 5 besten Katalysatoren		
	V	Mo	Nb	Bi	P	Mn	Sb	Sn	B	Fe	Co	Cu	Ag	Cs	Ga	In	Ma-%	Ma-%	Ma-%	Ma-%	Träger	Pd	1	2	3	-Generation														
1	13,75	6,75	0	0	0	16,84	9,83	0	2,83	0,344	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0001	0,000	0,0001	0,000	0,0001	0,000	0,0001	0,000	0,0001	0,000										
2	40,48	22,76	0	5,05	30,57	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	1,137	0	0,0001	0,000	0,0001	0,000	0,0001	0,000	0,0001	0,000										
3	0	20,85	2,97	0	28,73	0	10,85	23,60	0	0	0	0	0	0	0	0	0,449	0	0	0	0	0	0,0001	0,034	0,0001	0,034	0,0001	0,034	0,0001	0,034	0,0001	0,034								
4	0	15,12	4,96	0	0	0	0	19,60	9,44	0	0	0,887	0	0	0	0	0,340	0	0	0	0	0	0	0,430	0	0	0	0,430	0	0	0,430	0	0							
5	8,59	0	0	0	0	23,87	13,26	0	2,65	0,448	0	0,707	0,173	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0001	0,005	0	0	0,0001	0,005	0	0	0	0							
6	11,04	38,88	0	19,56	0,230	0	0	28,07	0,761	0	1,63	0	0	0	0	0	0	0,595	0	0	0	0	0	0	0,000	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
7	0	0	29,53	12,88	0	36,86	20,22	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,372	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
8	11,96	38,26	0	0	20,00	0	1,74	28,04	0	0	0	0	0	0	0	0	0,843	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
9	0	9,09	22,49	0	0	0	13,19	3,88	0	0,463	0	0,748	0,262	0	0	0	0,610	0	0	0	0	0	0	0,039	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
10	10,14	0	1,54	13,93	0	0	5,33	0	17,72	0,218	0	0,305	0	0,467	0,763	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0001	0,024	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
11	0	0	0	6,09	0	0	29,99	0	13,12	1,232	0	0,410	0,987	0	0	0	0,427	0	0	0	0	0	0	0,011	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
12	0	0	0	18,37	6,77	0	0	0	23,48	0,287	0	0,398	0,607	0	0	0	0,986	0	0	0	0	0	0	0,0001	0,030	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
13	0	6,69	34,53	0	0	0	0	15,20	43,04	0	0	0,548	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0001	0,082	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
14	0	11,33	4,54	0	14,33	7,53	0,73	0	10,53	0,321	0	0,668	0,226	0	0	0	0,343	0	0	0	0	0	0	0,016	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
15	0	20,09	11,40	0	0	0	0	2,70	15,23	0	0	0,582	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0001	0,053	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
16	10,37	1,67	0	14,20	5,50	0	0	18,04	0	0	0,222	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,045	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
17	8,56	2,90	0	11,06	5,40	0	0	13,55	7,89	0	0	0,198	0	0	0	0	0,435	0,166	0	0	0	0	0	0,0001	0,077	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
18	14,11	0	5,89	17,74	0	0	9,51	1,28	0	0,318	0	0,495	0,640	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,011	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
19	0	9,11	0	23,40	13,48	0	0	3,56	0	0	0,466	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0001	0,215	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
20	27,10	15,00	0	2,90	20,33	0	0	8,23	25,66	0	0	0,318	0	0	0	0	0,452	0,700	0	0	0	0	0	0	0,0001	0,015	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
21	0	0	0,187	0	18,58	5,69	0	0	24,25	0	1,069	0,393	0	0	0	0	0,346	0	0	0	0	0	0	0	0,085	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
22	0	0	29,61	12,82	0	37,00	20,21	0	0	0	0,363	0	0,939	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0								
23	0	0	39,59	0	3,10	55,66	0	0	0	0	0	1,652	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,005	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
24	20,70	5,98	0	27,18	12,47	33,67	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0							
25	0	0	31,94	7,13	0	42,87	18,06	0	1,721	0	0	0	0	0	0	0	0,474	0	0	0	0	0	0	0,0001	0,018	0	0	0	0	0	0	0	0	0						
26	11,51	0	38,74	19,84	0	0	0	0,94	28,17	0	0	0,801	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0001	0,002	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
27	6,69	17,04	0	9,35	2,67	0	0	13,02	0	0	0,531	0	0	0	0	0	0,346	0	0	0	0	0	0	0	0,0001	0,001	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
28	22,58	9,24	0	0	28,46	15,12	0	1,77	21,00	0	0,659	0,328	0	0,454	0,691	0	0	0,208	0	0	0	0	0	0	0,0001	0,004	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
29	0	0	19,95	0	11,41	0	2,87	15,17	0	0	0,597	0	0	0,240	0	0	0	0,208	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0					
30	29,36	11,64	0	37,17	19,45	0	0	1,73	0	0	0,649	0	0	0,474	0	0	0	0,0001	0,002	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0			

Tabelle 2.

2. Katalysatorgeneration

Nr. (y <sub>2</sub> )	Zusammensetzung Mol-%										Träger	Pd	Mol-%	Mol-%	Rang unter den 5 besten Katalysatoren Generation				
	Hauptkomponenten			Nebenkomponente															
V	Mo	Nb	Bi	P	Mn	Sb	Sn	B	Fe	Co	Cs	Ag	Cu	Ga	In				
1	0	0	8,34	14,34	0	0	7,28	18,72	0,83	0,825	0,303	0	0	0	0				
2	0	10,82	0	0	22,07	0	0	16,10	0	0,55	0,553	0,467	0	0	0	50	0,0001	0,037	
3	0	15,47	0	0	19,01	0	0	13,87	0	0	0,908	0,402	0	0	0,325	0	0,0001	0,184	
4	0	2,87	15,14	0	0	0	26,50	4,22	0	0	0,738	0	0	0	0,536	0	50	0,0001	3, 5.
5	0	11,79	0	11,48	1,35	0	0	24,43	0	0	0,952	0	0	0	0	0	50	0,0001	0,161
6	0	4,37	3,24	7,22	12,13	0	12,80	9,93	0	0	0,300	0	0	0	0	0	50	0,0001	0,024
7	0	0	0	26,54	0	0	21,71	0	0	1,270	0	0	0	0	0	50	0,0001	0,020	
8	6,42	6,82	0	13,92	4,27	0	11,39	5,91	0	0,670	0,150	0	0,330	0,120	0	50	0,0001	0,024	
9	0	4,04	9,23	0	0	0	20,15	13,75	0	0	2,090	0	0	0	0,740	0	50	0,0001	0,003
10	0	3,09	0	26,10	5,85	0	0	13,69	0	0	1,270	0	0	0	0	50	0,0001	0,000	

Tabelle 3.

3. Katalysatorgeneration

Nr. (y <sub>3</sub> )	Zusammensetzung Mol-%										Träger Ma-%	Pd Ma-%	Ausbeute an C <sub>1</sub> -Oxygenat- ten	Rang unter den 5 besten Katalysatoren						
	Hauptkomponenten					Nebenkomponente														
	V	Mo	Nb	Bi	P	Mn	Sb	Sn	B	Fe	Co	Cs	Ag	Cu	Ga					
1	0	0	31,78	0	17,10	0	0	0	0	0,82	0	0	0,31	0	50	0,0001	0,006			
2	0	6,34	24,05	0	12,94	0	0	0	5,50	0	0,62	0,14	0	0,30	0,12	0	50	0,0001	0,096	
3	0	6,40	14,62	9,90	0	0	0	0	13,22	0	0,38	0,23	0	0,12	0,07	0	50	0	0,010	
4	0	34,61	0,87	0	0	5,37	8,28	0	0	0,43	0	0	0,07	0,45	0	50	0,0001	0,821	2.	
5	0	19,45	0	13,27	2,67	0	0	13,64	0	0	0,96	0	0	0,45	0	0	50	0,0001	0,035	
6	0	5,94	4,40	9,82	0	0	17,40	12,03	0	0	0,41	0	0	0	0	50	0,0001	0,000		
7	0	0	7,47	0	20,29	0	0	20,40	0	0	1,34	0	0	0	0,51	0	50	0,0001	0,050	
8	0	8,70	4,74	0	12,88	0	0	14,53	7,54	0	0,85	0,19	0	0,51	0,16	0	50	0	0,161	
9	0	17,74	4,63	0	0	0	15,86	10,15	0	0	0,43	0	0	0,16	1,20	0	50	0,0001	0,965	1.
10	0	1,66	0	31,55	7,22	0	0	9,00	0	0	0,56	0	0	1,20	0	0	50	0,0001	0,063	

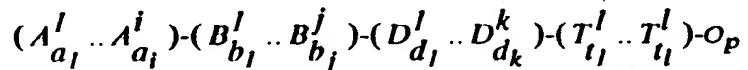
002157

## Patentansprüche

5

1. Verfahren zur Herstellung aktiver und/oder selektiver Feststoff-Katalysatoren aus anorganischen oder metallorganischen Feststoffen oder Gemischen davon, dadurch gekennzeichnet, daß

10 (a) für eine katalytische Reaktion eine Anzahl  $n_1$  von Feststoff-Katalysatoren, die aus den Elementen des Periodensystems der Elemente in Form von Verbindungen der Art:



15 hergestellt werden, worin  $A^I \dots A^i$  i verschiedene Hauptkomponenten sind, die aus der Gruppe der Elemente Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, C, Si, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, F, Cl, Ce und Nd ausgewählt werden und die Anzahl i zwischen 1 und 10 liegt,

20  $B^I \dots B^j$  j verschiedene Nebenkomponenten sind, die aus der Gruppe der Elemente Li, Na, Ka, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, C, Si, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, F, Cl, Ce und Nd ausgewählt werden, und die Anzahl j zwischen 1 und 10 liegt,

25  $D^I \dots D^k$  k verschiedene Dotierungselemente sind, die aus der Gruppe der Elemente Li, Na, Ka, Mg, Ca, Sr, Ba, Y, La, Ti, Zr, V, Nb, Cr, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, B, Al, Ga, In, Si, Sn, Pb, N, P, As, Sb, Bi, S, Se, Te, F, Cl, Ce und Nd ausgewählt werden, und die Anzahl k zwischen 1 und 10 liegt,

30  $T^I \dots T^l$  l verschiedene Trägerkomponenten sind, die aus Oxiden, Carbonaten, Carbiden, Nitriden, Boriden der Elemente

35

Mg, Ca, Sr, Ba, La, Zr, Ce, Al, Si oder einer Mischphase von zwei oder mehreren davon bestehen, und die Anzahl l zwischen 1 und 10 liegt,

und O Sauerstoff ist,

5 a<sub>1</sub>...a<sub>i</sub> sind gleiche oder verschiedene Stoffmengenanteile von 0 bis 100 Mol-% mit der Maßgabe, daß die Stoffmengenanteile a<sub>1</sub>...a<sub>i</sub> nicht gleichzeitig alle 0 sein können,

b<sub>1</sub> .. b<sub>j</sub> Stoffmengenanteile von 0 bis 50 Mol.-% sind,

d<sub>1</sub> .. d<sub>k</sub> Stoffmengenanteile von 0 bis 10 Mol.-% sind,

10 t<sub>1</sub> .. t<sub>l</sub> Stoffmengenanteile von 0 bis 99,99 Mol.-% sind,

p ein Stoffmengenanteil von 0 bis 75 Mol.-% ist, wobei die Summe aller Stoffmengenanteile a<sub>1</sub> + b<sub>j</sub> + d<sub>k</sub> + t<sub>l</sub> nicht größer als 100% sein darf, und

15 die Anzahl n<sub>1</sub> mengenmäßig und/oder chemisch unterschiedlich zusammengesetzter Katalysatoren im Bereich von 5 bis 100.000 bevorzugt jedoch im Bereich von 5 bis 100 liegt;

(b) die Aktivität und/oder Selektivität der nach (a) hergestellten n<sub>1</sub> Feststoff-Katalysatoren der 1. Generation für eine 20 katalytische Reaktion in einem Reaktor oder in mehreren parallel geschalteten Reaktoren experimentell ermittelt werden;

(c) von der Anzahl der n<sub>1</sub> Katalysatoren der 1. Generation eine 25 Anzahl von 5 - 30 % mit den höchsten Aktivitäten für eine spezifische Reaktion und/oder höchsten Selektivitäten für das gewünschte Produkt oder Produktgemisch der katalytischen Reaktion als Anzahl n<sub>2</sub> ausgewählt wird;

(d) die in der Anzahl n<sub>2</sub> Katalysatoren enthaltenen Katalysatorkomponenten mit einer festgelegten Wahrscheinlichkeit W, 30 die sich für jede der Komponenten A<sup>1</sup> .. A<sup>i</sup>, B<sup>1</sup> .. B<sup>j</sup>, D<sup>1</sup> .. D<sup>k</sup> und T<sup>1</sup> .. T<sup>l</sup> aus den entsprechenden Gleichungen

$$W_A = \frac{I}{i \cdot n_2} \cdot 100\%, W_B = \frac{I}{j \cdot n_2} \cdot 100\%, W_D = \frac{I}{k \cdot n_2} \cdot 100\%, W_T = \frac{I}{l \cdot n_2} \cdot 100\%$$

ergibt, zwischen jeweils 2 mit einer Wahrscheinlichkeit

$$W_{Kat} = \frac{1}{n_1} \cdot 100\%$$

aus der Menge  $n_2$  ausgewählten Katalysatoren ausgetauscht werden und /oder daß die Stoffmengen  $a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$  und  $t_1 \dots t_l$  der Katalysatorkomponenten  $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k$  und  $T^1 \dots T^l$  bei einigen der mit der Wahrscheinlichkeit

$$W_{Kat} = \frac{1}{n_2} \cdot 100\%$$

ausgewählten Katalysatoren variiert werden, indem neue Werte für die Stoffmengenanteile  $a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$  und  $t_1 \dots t_l$  innerhalb der unter 1(a) definierten Grenzen festgelegt werden; auf diese Weise werden neue Katalysatoren der allgemeinen Formel

$$(A_{a_1}^I \dots A_{a_i}^i) \cdot (B_{b_1}^I \dots B_{b_j}^j) \cdot (D_{d_1}^I \dots D_{d_k}^k) \cdot (T_{t_1}^I \dots T_{t_l}^l) \cdot o_p$$

mit der unter 1(a) genannten Bedeutung von  $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k, T^1 \dots T^l, a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$  und  $t_1 \dots t_l$  und  $p$  in einer Anzahl  $y_2$  hergestellt, die die 2. Generation von Katalysatoren bilden;

(e) die Aktivitäten und/oder Selektivitäten der  $y_2$  Feststoff-Katalysatoren der 2. Generation für die gleiche spezifische Reaktion wie in (b) in einem oder mehreren Reaktoren experimentell ermittelt werden;

(f) eine Zahl von  $n_3$  Feststoff-Katalysatoren der 2. Generation, die die höchsten Aktivitäten für die katalytische Umsetzung und/oder die höchsten Selektivitäten für das gewünschte Produkt und Produktgemisch aus allen Feststoff-Katalysatoren der 1. und 2. Generation aufweisen, ausgewählt werden, wobei die Anzahl  $n_3$  etwa 5 bis 30 % der Zahl  $n_1$  entspricht;

(g) die in der Anzahl  $n_3$  Katalysatoren enthaltenen Katalysatorkomponenten mit einer festgelegten Wahrscheinlichkeit  $W$ , die sich für jede der Komponenten  $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k$  und  $T^1 \dots T^l$  aus den entsprechenden Gleichungen

$$5 \quad W_A = \frac{I}{i \cdot n_3} \cdot 100\%, W_B = \frac{I}{j \cdot n_3} \cdot 100\%, W_D = \frac{I}{k \cdot n_3} \cdot 100\%, W_T = \frac{I}{l \cdot n_3} \cdot 100\%$$

ergibt, zwischen jeweils 2 mit einer Wahrscheinlichkeit

$$W_{Kat} = \frac{I}{n_3} \cdot 100\%$$

10 aus der Menge  $n_3$  ausgewählten Katalysatoren ausgetauscht werden und /oder daß die Stoffmengen  $a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$  und  $t_1 \dots t_l$  der Katalysatorkomponenten  $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k$  und  $T^1 \dots T^l$  bei einigen der mit der Wahrscheinlichkeit

$$15 \quad W_{Kat} = \frac{I}{n_3} \cdot 100\%$$

ausgewählten Katalysatoren variiert werden, indem neue Werte für die Stoffmengenanteile  $a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$  und  $t_1 \dots t_l$  innerhalb der unter 1(a) definierten Grenzen festgelegt

20 werden; auf diese Weise werden neue Katalysatoren der allgemeinen Formel

$$(A_{a_1}^I \dots A_{a_i}^i) \cdot (B_{b_1}^I \dots B_{b_j}^j) \cdot (D_{d_1}^I \dots D_{d_k}^k) \cdot (T_{t_1}^I \dots T_{t_l}^l) \cdot o_p$$

25 mit der unter 1(a) genannten Bedeutung von  $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k, T^1 \dots T^l, a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$  und  $t_1 \dots t_l$  und  $p$  in einer Anzahl  $y_3$  hergestellt, die die 3. Generation von Katalysatoren bilden;

30 (h) die Aktivität und/oder Selektivität der nach (g) hergestellten  $y_3$  neuen Katalysatoren der 3. Generation für die gleiche spezifische Reaktion wie unter (b) in einem oder mehreren Reaktoren ermittelt wird;

5 (i) eine Zahl von  $n_{n+1}$  Feststoff-Katalysatoren der n-ten Generation, die die höchsten Aktivitäten für die katalytische Umsetzung und/oder die höchsten Selektivitäten für das gewünschte Produkt und Produktgemisch aus allen Feststoff-Katalysatoren der 1. bis n-ten Generation aufweisen, ausgewählt werden, wobei die Anzahl  $n_{n+1}$  etwa 5 bis 30 % der Zahl n, entspricht;

10 10 (j) die in der Anzahl  $n_{n+1}$  Katalysatoren enthaltenen Katalysatorkomponenten mit einer festgelegten Wahrscheinlichkeit  $W_i$ , die sich für jede der Komponenten  $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k$  und  $T^1 \dots T^l$  aus den entsprechenden Gleichungen

$$W_A = \frac{I}{i \cdot n_{n+1}} \cdot 100\%, W_B = \frac{I}{j \cdot n_{n+1}} \cdot 100\%, W_D = \frac{I}{k \cdot n_{n+1}} \cdot 100\%, W_T = \frac{I}{l \cdot n_{n+1}} \cdot 100\%$$

15 ergibt, zwischen jeweils 2 mit einer Wahrscheinlichkeit

$$W_{Kat} = \frac{I}{n_{n+1}} \cdot 100\%$$

aus der Menge  $n_{n+1}$  ausgewählten Katalysatoren ausgetauscht werden und /oder daß die Stoffmengen  $a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$  und  $t_1 \dots t_l$  der Katalysatorkomponenten  $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k$  und  $T^1 \dots T^l$  bei einigen der mit der Wahrscheinlichkeit

$$W_{Kat} = \frac{I}{n_{n+1}} \cdot 100\%$$

25 ausgewählten Katalysatoren variiert werden, indem neue Werte für die Stoffmengenanteile  $a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$  und  $t_1 \dots t_l$  innerhalb der unter 1(a) definierten Grenzen festgelegt werden;

30 auf diese Weise werden neue Katalysatoren der allgemeinen Formel

$$(A_{a_1}^I \dots A_{a_i}^i) \cdot (B_{b_1}^I \dots B_{b_j}^j) \cdot (D_{d_1}^I \dots D_{d_k}^k) \cdot (T_{t_1}^I \dots T_{t_l}^l) \cdot o_p$$

mit der unter 1(a) genannten Bedeutung von  $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k, T^1 \dots T^l, a_1 \dots a_i, b_1 \dots b_j, d_1 \dots d_k$  und  $t_1 \dots t_l$  und  $p$  in einer Anzahl  $y_{n+1}$  hergestellt, die die  $(n+1)$ -ten Genera-

tion von Katalysatoren bilden;

5 (k) die Aktivität und/oder Selektivität der nach (g) hergestellten  $y_{n+1}$  neuen Katalysatoren der  $(n+1)$ -ten Generation für die gleiche Reaktion wie unter (b) in einem oder mehreren Reaktoren ermittelt wird;

10 15 (l) die Auswahl gemäß den Stufen (c) + (f) + (i), die Herstellung einer neuen Katalysatorgeneration gemäß den Stufen (d), (g), (j) und die Aktivitäts-/Selektivitätsermittlung gemäß den Stufen (e) + (h) + (k) bis zum Erhalt einer Katalysator-Generation fortgeführt wird, bei der die Aktivität und/oder Selektivität gegenüber den vorangegangenen Generationen im arithmetischen Mittel nicht oder nicht mehr signifikant erhöht ist.

20 25 30 35 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung der Katalysatorgemische durch Mischen von Salzlösungen der Elemente der Komponente  $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k$  und  $T^1 \dots T^l$  und anschließende thermische Behandlung in Gegenwart einer reaktiven oder inerten Gasphase (im folgenden bezeichnet als Temperung) oder durch gemeinsame Fällung von schwerlöslichen Verbindungen und anschließende Temperung oder durch Beaufschlagung der Trägerkomponenten  $T^1 \dots T^l$  mit Salzlösungen oder gasförmigen Verbindungen der Komponenten  $A^1 \dots A^i, B^1 \dots B^j, D^1 \dots D^k$  und anschließende Temperung erfolgt, wobei die eingesetzten Salze Nitrate, Sulfate, Phosphate, Carbonate, Halogenide, Oxalate, Carboxylate oder Gemische davon oder Carbonyle oder Acetylacetone sein können.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Herstellung neuer Katalysatorgemische der 2. bis  $n$ -ten Generation durch mechanisches Mischen der gemäß Anspruch 2 hergestellten Feststoffkatalysatoren der jeweils vorangegangenen Generationen erfolgt.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die katalytische Reaktion mit flüssigen, verdampften oder gasförmigen Reaktanten durchgeführt wird.

5 5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktanten für die katalytische Reaktion mehreren Reaktoren zugeführt werden, und der die Reaktoren verlassende Produktstrom für jeden einzelnen Reaktor getrennt analysiert wird.

10 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß zur Durchführung der katalytischen Reaktion 5 bis 1000 Reaktoren bestehend aus Räumen mit darin angeordnetem katalytisch aktiven Material parallel zueinander geschaltet oder in Arrays angeordnet sind, wobei die Durchmesser dieser Räume 100  $\mu\text{m}$  bis 15 10 mm und die Längen 1 mm bis 100 mm betragen.

7. Verfahren nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß bei vorgegebener Reaktorlänge der Durchsatz der Reaktanten so gewählt wird, daß der gewünschte Umsatzgrad erreicht wird.

20 8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Reaktor ein Monolith mit vielen parallelen Kanälen, die wahlweise auf der Ein- oder Austrittsseite einzeln oder in größerer Zahl auch während der katalytischen Reaktion verschlossen werden können oder ein poröser Modul bevorzugt mit in Strömungsrichtung der Reaktionsmischung parallel verlaufenden Kanälen, die wahlweise auf der Ein- oder Austrittsseite einzeln oder in größerer Zahl auch während der katalytischen Reaktion verschließbar sind, eingesetzt wird.

30 9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktanten für die katalytische Reaktion den gemäß Anspruch 6, 7 und 8 gestalteten Reaktoren zugeführt werden, und die Zusammensetzung der die Reaktoren verlassenden Produktströme 35 durch eine Meßsonde analysiert wird, wobei die Meßsonde zweidimensional über die Austrittsquerschnitte aller Reaktoren

geführt wird oder die Reaktoren zweidimensional gegenüber der Meßsonde bewegt werden und der von der Meßsonde aufgenommene Teil der Produktströme dem Analysator zugeführt wird.

5 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Analysator ein Gaschromatograph, ein Massenspektrometer oder ein anderes für die Analyse von Gas- und Flüssigkeitsgemischen eingesetzt wird.

10 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 und 4 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß der Reaktionsmischung geeignete Indikatoren zugesetzt werden, die die Anwesenheit einzelner oder mehrerer Edukten oder Produkten anzeigen und so deren Analyse in der Reaktantenmischung ermöglichen.

## Z U S A M M E N F A S S U N G

5.

10 Im erfindungsgemäßen Katalysatorherstellungsverfahren werden im ersten Schritt (i) Komponenten ausgewählt und in eine Substanzbibliothek übernommen, wobei durch zufällige Wahl willkürliche Mischungen aus diesen Einzelmaterialien erzeugt werden. Im zweiten Schritt (ii) wird diese hergestellte 1. Generation von Katalysatoren katalytisch ausgeprüft. Katalysator-optimierte Materialien des Schritts (ii) werden auf reproduzierbare Herstellung in Schritt (iii) physikalisch/chemisch charakterisiert und stellen die Grundlage für eine 2. Generation von Katalysatoren dar. Diese zweite Generation wird nach biologischen Evolutionsmethoden aus den erfolgreichen Materialien der ersten Generation erzeugt und den Schritten (ii) und (iii) unterworfen. Bei der zweiten und den nachfolgenden Iterationen werden jeweils die erfolgreichsten Katalysatoren aller Generationen zugrunde gelegt, deren Gesamtzahl zur Gesamtzahl der Katalysatoren einer Generation 10 bis 20 % der Katalysatoren einer Generation betragen. Die Iterationen werden fortgeführt, bis keine Verbesserung des katalytischen Verhaltens der Materialien hinsichtlich Aktivität/Selektivität für die betrachtete Reaktion festzustellen sind.

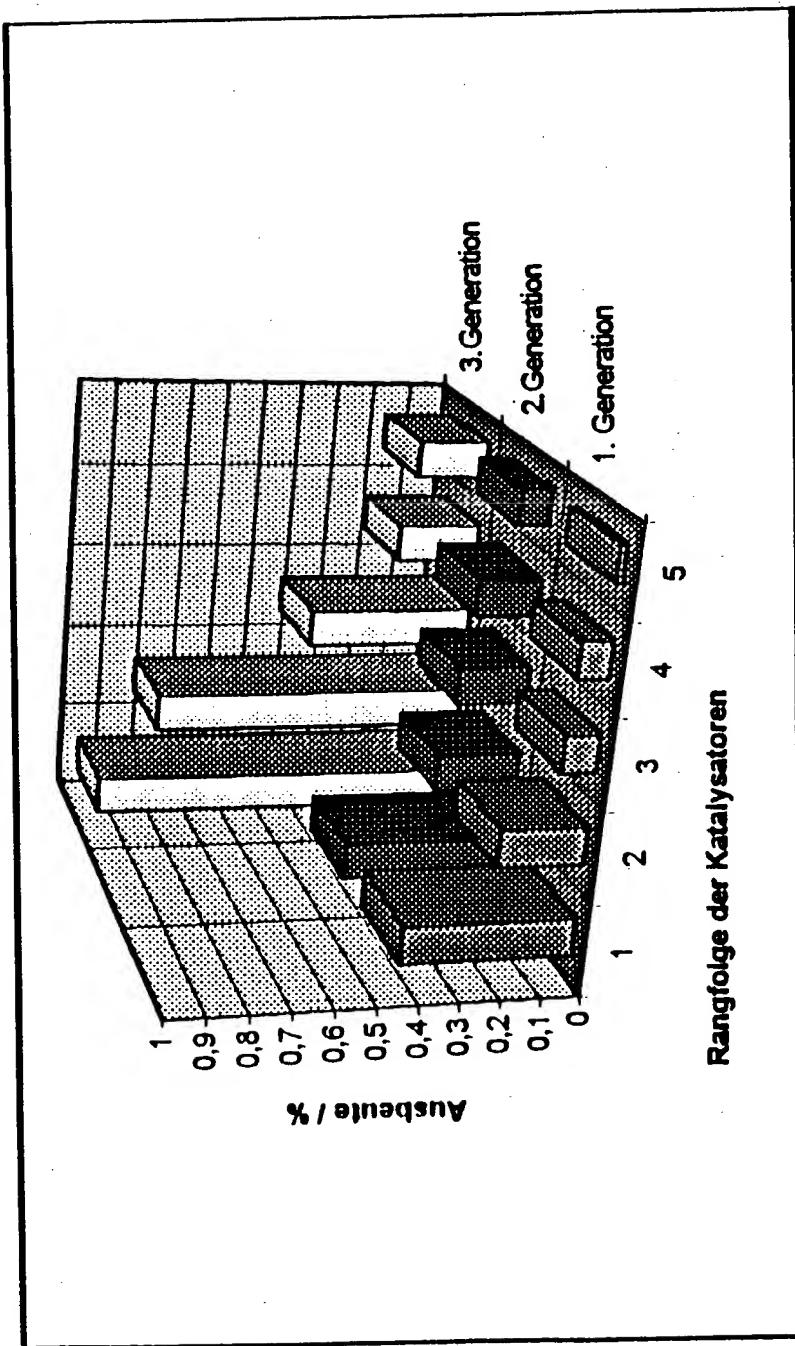


Fig. 1